Beiträge zur Kenntnis des Cers.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

Sektion II

der

Kgl. Bayer. Ludwig Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Hermann Holm

aus Flensburg.

München

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrasse Nr. 1

1902.

Beiträge zur Kenntnis des Cers.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

Sektion II

der

Kgl. Bayer. Ludwig Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Hermann Holm

aus Flensburg.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

München

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrasse Nr. 1

1902.

Seinen Eltern in dankbarer Liebe gewidmet.

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Professors Dr. W. Muthmann, im anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. bayer. technischen Hochschule zu München. Für das mir bewiesene grosse Interesse, sowie für die gütige Unterstützung sage ich ihm meinen herzlichsten Dank.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548324_0080

Einleitung.

Seit der Entdeckung Auer von Welsbachs im Jahre 1880, dass das Cerdioxyd unter dem Einfluss von Thoriumoxyd bei der Temperatur der nicht leuchtenden Bunsenflamme ein ausgezeichnetes Lichtemissionsvermögen besitzt [wahrscheinlich beruht das Leuchten des Cerdioxyds darauf, dass es im Thoriumoxyd gelöst ist, da ein Gehalt von 1 % Cerdioxyd die beste Leuchtkraft hervorruft, Theorie der festen Lösung [1])] haben diese Elemente, das Cerium und das Thorium, sich Eingang in die Technik verschafft, während bis dahin die seltenen Erden nur wissenschaftliches Interesse hatten.

Diese Entdeckung hat zu neuem Studium auf dem Gebiete der seltenen Erden angeregt, in der Technik sowohl, wie in der Wissenschaft. Wie der Auer'sche Glühstrumpf in der Gasbeleuchtung von grosser Bedeutung geworden ist, so sucht in der elektrischen Beleuchtungstechnik der glühende Yttria-Zirkonerde-Stift der Nernstschen Lampe dem glühenden Kohlenfaden des elektrischen Glühlichts wirksame Konkurrenz zu machen. Die wissenschaftlichen Untersuchungen der letzten 20 Jahre haben besonders zur Folge gehabt, dass man einige der seltenen Erden rein dargestellt hat; das gilt besonders vom Cer.

Alle Angaben über Cerverbindungen, welche aus früheren Jahren stammen, beziehen sich auf Cerpräparate mit grösseren oder geringeren Mengen anderer seltener Erden. Das zeigt sich schon in der Farbe des Dioxydes. Vor dem Jahre 1880 hielt man dasselbe in reinem Zustande für braun, einige Autoren erhielten es hellbraun (rehfarben bis lachsfarben), andere dunkler; während man aus diesem braunen Oxyd durch umständliches Fraktionieren allmählich die farbigen Oxyde (besonders der Didymkomponenten) und das Lanthanoxyd herausgeschafft hat, erhielt man immer hellere Farben für das Cerdioxyd. Die Angaben der letzten Jahre über reines Cerdioxyd bezeichnen es als ein weisses Pulver mit einem schwachen Stich ins Gelbe.[2]) Auch mir ist es gelungen, ein Cerdioxyd zu erhalten, das fast rein weiss zu nennen ist. Durch Glühen von reinem Ceriammoniumnitrat, dessen

1) Vgl. Muthmann u. Baur, Ber. 33, 2028.

2) Drossbach, Ber. 33, 3506. Wyrouboff u. Verneuil, C. r. 124, 1300. Brauner, Chem. Soc. 1885, 879 u. a.

Lösung nach der Reduktion ein bandenfreies Spektrum gab, ebenfalls durch Glühen des aus einer Ceroammoniumnitratlösung gefüllten Oxalats, erhielt ich ein gelbes Pulver, etwas heller als die Farbe des Schwefels. Durch Glühen des Sulfats dagegen, das aus demselben Ceriammoniumnitrat dargestellt und durch Fällen mit Alkohol und mehrfaches Umkrystallisieren aus heisser Lösung gereinigt war, erhielt ich ein fast rein weisses Dioxyd. Daraus geht hervor, dass beide in der Zusammensetzung identisch sind, was ihr gleiches chemisches Verhalten bestätigt. Während das weisse Dioxyd ein äusserst feines Pulver darstellt, ist das gelbe körnig. Vielleicht stellen diese beiden Dioxyde polymere Modifikationen dar, ähnlich dem Zinndioxyd.

Bereitung des Ausgangsmaterials.

Das Ausgangsmaterial entstammte Monazitsanden. Mir stand eine grosse Menge Laugen zur Verfügung, die beim Umkrystallisieren von Ceriammoniumnitrat zurückgeblieben waren, die aber noch zum grössten Teil Cersalz enthielten. Sie waren also schon annähernd frei von Thorium und von den Yttererden. Zur weiteren Reinigung wurde die dunkelrotbraune Flüssigkeit nach der Auer'schen Methode behandelt. In grossen Porzellanschalen wurde eingedampft, mit reiner konzentrierter Salpetersäure versetzt und zur Krystallisation gebracht. Je mehr konzentrierte Salpetersäure hierbei verwendet wird, desto besser gelingt die Reinigung von den anderen Ceriterden. Die erhaltenen Krystalle wurden, in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, wieder mit Salpetersäure versetzt und so lange erhitzt, bis sich auf der Oberfläche Krystallgebilde zeigten. Beim Erkalten setzt sich die Hauptmenge des Cers ab. Diese Operation wurde fünf- bis sechsmal wiederholt. Das sich ausscheidende Ceriammoniumnitrat setzt sich am Boden der Porzellanschale als schöne dunkelrotbraune Krystallkrusten ab, die fast die Farbe des Kaliumdichromats haben. Auf diese Weise erhielt ich eine grosse Menge reines Ceriammoniumnitrat, das spektroskopisch auf seine Reinheit geprüft wurde.

Die Krystallkrusten wurden mit kaltem Wasser von der anhaftenden Lauge befreit; eine konzentrierte Lösung des Salzes wurde mit Alkohol zu Ceroammoniumnitrat reduziert und mit dieser farblosen Lösung eine 15 cm lange Röhre gefüllt, die beim Durchleuchten vor dem Spektralapparat keine Spur von Absorptionsspektrum mehr zeigte.

Die Zerlegbarkeit des Cers.

Die Zerlegbarkeit des Cers ist von verschiedenen Autoren auf Grund fraktionierter Fällungen von Cersalzlösungen behauptet worden, und bis in die neueste Zeit haben dieselben diese Behauptung aufrecht erhalten. Besonders treten Brauner,[1]) Schützenberger[2]) und Boudouard[3]) für dieselbe ein. Sie beweisen die Zerlegbarkeit durch Atomgewichtsbestimmungen, während sie für ein Abweichen in den chemischen Reaktionen oder im physikalischen Verhalten keine Beweise bringen. Nur Schützenberger macht auf einen Unterschied im Ausschen des Oxydes aufmerksam.

Schützenberger[1]) lässt das Sulfat aus der Lösung durch Erhitzen krystallisieren und unterscheidet dabei drei Krystallisationen, die er mit C_1, C_2 und C_3 bezeichnet. Er wendet vier verschiedene Methoden zur Atomgewichtsbestimmung an und erhält für jede Bestimmungsmethode verschiedene Werte, wie aus der Tabelle ersichtlich. Die Methoden sind

I. Erhitzen des Sulfats auf Kirschrotglut (rouge cérise),
II. Erhitzen des Sulfats auf Hellrotglut (rouge blanc),
III. Bestimmung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum,
IV. Ueberführen des Oxyds in Sulfat.

Methode	Resultate für Ce_1	Ce_2	Ce_3
I	139,5	136	128—130
II	138,8	135,5	
III	139,5	138,75	137,1
IV	142—143	142,5	142,4

Bei jeder Bestimmungsmethode findet er eine Abnahme des Atomgewichts für Ce_2 und Ce_3 (bei der vierten ist diese jedenfalls sehr klein) und schliesst daraus, dass ein Metall das Cer begleitet, dem ein Atomgewicht 134 oder 137 zukommt. Er findet ferner einen Unterschied in der Farbe des Oxydes, das er für Ce_2 und Ce_3 lichtrotbraun (brun rose clair) nennt.

Boudouard[4]) setzt die Arbeiten Schützenbergers fort. Er macht fraktionierte Fällungen des basischen Acetats, verwandelt sie

1) Proc. Chem. Soc. 191, 69—70; Chem. News 71, 283—85.
2) C. r. 120, 663.
3) C. r. 125, 772.
4) l. c.

in Sulfat und fraktioniert diese wieder durch Fällen mit Kaliumsulfat. Er erhält so Atomgewichtswerte, die zwischen 133 und 138,75 liegen.

Brauner[1]) giebt für die Darstellung des Begleiters des Cers, des „Metacers", die verschiedensten Wege an, die alle durch häufiges Fraktionieren zur Darstellung desselben führen sollen. Er fällt z. B. die Hauptmenge des Cers mit Alkohol aus der Sulfatlösung aus und fraktioniert den Rest des Cersulfats mit Oxalsäure, die Analysen führten zu Atomgewichten, die von 140,25 auf 130,70 sanken. Er berechnet daraus für das Metacer ein Atomgewicht gleich c. 110.

Um zu entscheiden, ob mein Material zerlegbar oder einheitlich sei, wurde eine Reihe von Fraktionen durch Fällen von verdünnter Cerosulfatlösung mit verdünnter Oxalsäurelösung gemacht. Ich teilte dazu 1 kg reines Cersulfat ($Ce_2(SO_4)_3 + 5\,H_2O$), das aus reinem Ceriammoniumnitrat bereitet war, und dessen farblose reduzierte Lösung durch eine 15 cm lange Schicht im Spektralapparat keine Didymbanden zeigte, in 10 gleiche Teile und löste jeden dieser Teile in drei Litern Wasser. Die Oxalsäurelösung enthielt 6 g wasserfreie Oxalsäure auf einen Liter Wasser. Die Flüssigkeiten waren also sehr verdünnt.

Die Cersulfatlösung wurde vermittels einer Wasserturbine in rasche Rotation versetzt, während die Oxalsäure tropfenweise zugegeben wurde. Dies dauerte bei jeder Fraktion ungefähr $2^1/_2$ Stunden.

Aus je 100 g wurden so fünf Fraktionen erhalten. Die gleichwertigen Fraktionen aus den 10 Portionen wurden gesammelt und nun die Endfraktionen Fr. 1 und Fr. 5 ebenso behandelt. Die Oxalate wurden in Sulfate übergeführt, und die verdünnten Lösungen wieder auf dieselbe Weise mit Oxalsäure gefällt. So wurden die Endfraktionen noch in 10 Fraktionen zerlegt, so dass diese einer Gesamtzahl von 50 Fraktionen entsprechen.

Das Verhalten des Cers in diesen Fraktionen war durchaus dasselbe, auch die Farbe des Dioxyds war dieselbe, wie die des Ausgangsmaterials. So hat auch Drossbach[2]) kürzlich in über 200 Krystallisationen des Ceriammoniumnitrats ein stets gleiches Verhalten des Cers gefunden.

Dieser Nachweis gründet sich auf das Verhalten des Cers und das Aussehen seiner Verbindungen. Zur vollständigen Beweisführung bedarf es, die Konstanz des Atomgewichtes festzustellen, da sich ja auf die verschieden gefundenen Werte desselben die Vermutungen der Zerlegbarkeit gründen.

1) l. c.

2) Ber. 33, 3506.

Da nun die bisher gemachten Atomgewichtsbestimmungen beträchtlich von einander abweichen, galt es, eine möglichst genaue Methode durch Versuche auszuarbeiten.

Die erste Reihe von Bestimmungen wurde mit dem Oxalat des Ausgangsmaterials ausgeführt. Eine Cerchloridlösung wurde mit Oxalsäure heiss gefällt und das Oxalat so lange heiss ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr gab. Das so erhaltene Oxalat stellte nach dem Trocknen bei 100° ein rein weisses fein krystallinisches Pulver dar, das nach dem Auflösen in Salzsäure und Versetzen mit Silbernitrat keine Trübung gab.

Es lässt sich aber dies Ceroxalat, das drei Moleküle Krystallwasser enthält, nicht ohne Zersetzung trocknen. Es zeigte sich, dass es bei 140° noch nicht wasserfrei war, während schon bei 150° Zersetzung der Oxalsäure stattfand. Diese Methode musste daher als unbrauchbar verlassen werden. Aus diesem Grunde sind auch die Atomgewichtsbestimmungen Jegels[1]) und Rammelsbergs[2]) als ungenau zu betrachten, welche durch Verbrennen des Oxalats das Atomgewicht für Ce = c. 138 bestimmen, abgesehen davon, dass sie keine reinen Cerpräparate hatten.

Beringer[3]) und Robinson[4]) benutzen das Cerchlorid. Dies ist aber aus dem Grunde ungeeignet, da es grosse Neigung hat, ein basisches Salz zu geben.

Dasjenige Cersalz, das sich am besten zur Atomgewichtsbestimmung eignet, ist ohne Frage das Cerosulfat, das man leicht vollkommen rein erhalten kann. Man raucht das Oxalat mit konzentrierter Schwefelsäure ab, bis die Hauptmenge der überschüssigen Schwefelsäure vertrieben ist, löst in kaltem Wasser und fällt die wässerige Lösung mit 96proc. Alkohol, um es von der Säure zu befreien. Nach dreimaligem Fällen und Auswaschen mit Alkohol reagierte die Lösung vollkommen neutral. Schliesslich wurde das reine Cersalz aus der kalt gesättigten Lösung durch Erhitzen ausgefällt. Bei 75° fällt der grösste Teil desselben als Salz von der Zusammensetzung $Ce_2(SO_4)_3 + 5H_2O$ aus.

Dieses Salz ist nun sehr hygroskopisch, indem es in das Salz mit acht Krystallwasser übergeht. Zur Atomgewichtsbestimmung muss es daher entwässert werden oder durch Analyse die dem Cer äquivalente

1) Lieb., Ann. 105, 45.
2) Pogg., Ann. 108, 44.
3) Lieb., Ann. 42, 134.
4) Royal Soc. 37, 150.

Menge Schwefelsäure bestimmt werden. Das letztere zeigte sich aber auch als ungenau.

In der Lösung wurde mit Oxalsäure das Cer gefällt und im Filtrat die Schwefelsäure bestimmt. So wurden eine Reihe von Bestimmungen gemacht, jedoch konnten keine genügend miteinander übereinstimmenden Resultate erzielt werden; die aus denselben berechneten Atomgewichte differierten zwischen den Zahlen 138 und 140. Das Cer reisst bei der Fällung mit Oxalsäure oder oxalsaurem Ammon stets kleine Mengen Schwefelsäure mit. Und wenn zuerst die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt wird, fällt stets das Cersulfat mit aus.

Es wurde darauf das Sulfat entwässert. Hierbei sollten aber nach Bührig[1]) mit dem letzten Krystallwasser Spuren von Schwefelsäure verloren gehen. Um das zu untersuchen, wurde ein Trockenkasten von $^1/_2$ Meter Länge und 1 qdm Durchschnitt hergestellt. An den beiden Endflächen war er zum Durchführen eines Glasrohres durchbohrt, ebenfalls befand sich oben eine Oeffnung zum Einführen eines Thermometers. In die Glasröhre wurde ein Schiffchen mit Cerosulfat gebracht; das Sulfat war in einer Achatschale fein gepulvert. Dann wurde durch die Röhre ein Luftstrom aus einem Gasometer hindurchgeleitet, der durch einen komplizierten Apparat von Kohlensäure und Wasserdämpfen vollkommen gereinigt war. Der so gereinigte Luftstrom wurde durch eine schlangenförmige Glasröhre geleitet, die von einem Kasten aus Eisenblech umhüllt war. Der Kasten wurde mit einer kräftigen Flamme erhitzt, damit der Luftstrom schon vorgewärmt in den Trockenkasten gelangte. Nach dem Durchstreichen durch den Trockenkasten wurde er durch reine Natronlauge, aus metallischem Natrium bereitet, hindurchgeleitet. Entwich aus dem Sulfat SO_3, so musste die Natronlauge Schwefelsäurereaktion geben.

Durch allmähliches Steigern der Temperatur wurde das Sulfat getrocknet. Dabei zeigte sich nun,

1. dass zum Entwässern des Cerosulfats bei weitem nicht die Temperatur nötig ist, die Brauner, Schützenberger und Boudouard anwenden, indem sie es über siedendem Schwefel erhitzen (440 °), vielmehr genügt hierzu schon eine Temperatur von 240 °;
2. dass das Sulfat keine Spur Schwefelsäure verliert, wie Bührig behauptet, da die vorgelegte Natronlauge keine Schwefelsäurereaktion ergab.

1) Journ. f. pr. Ch. XII., 222.

Man konnte die Temperatur nach dem Entwässern auf über 300° erhöhen, ohne dass weitere Gewichtsabnahme stattfand.

Es ist wahrscheinlich, dass das Sulfat, das Bührig untersucht hat, nicht säurefrei gewesen ist; vielleicht sind auch Spuren von der Schwefelsäure, die er zum Trocknen seines Luftstromes benützte, mitgerissen worden.

Nachdem dies festgestellt war, konnte man zur Atomgewichtsbestimmung aus dem Sulfat übergehen. Zunächst wurde versucht, das wasserfreie Sulfat durch Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom ins Sulfid zu überführen.[1]) Das Sulfid konnte dann leicht im Chlorwasserstoffstrom ins Chlorid und dieses schliesslich im Sauerstoffstrom ins Dioxyd übergeführt werden. Auf diese Weise hätte man mit derselben Portion mehrere Kontrollbestimmungen für das Atomgewicht des Cers erhalten.

Das Sulfat wurde im Schiffchen auf Konstanz entwässert und dann im Verbrennungsofen mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der Schwefelwasserstoff wurde im Kipp'schen Apparat aus Schwefelbaryum und Salzsäure dargestellt und sorgsam gereinigt. Zunächst wurde er zur Entfernung von Sauerstoff durch eine Chromchlorürlösung geleitet, die durch Reduktion einer Chromsalzlösung durch Zink und Salzsäure bereitet wurde. Die mitgerissene Säure wurde durch eine Schwefelnatriumlösung absorbiert. Schliesslich wurde der Schwefelwasserstoff in zwei Chlorcalciumtürmen und durch Phosphorpentoxyd getrocknet.

Es wurden zahlreiche Versuche gemacht, das so erhaltene Sulfid zur Konstanz zu bringen, es konnten aber keine genügend übereinstimmenden Resultate erzielt werden. Es wurden mehrere Veränderungen am Apparat vorgenommen, die Temperatur wurde reguliert, das Phosphorpentoxyd wurde entfernt, die Substanzmenge wurde geändert, die Resultate wichen immer von einander ab und es lagen die der Umsetzung berechneten Atomgewichte in den weiten Grenzen zwischen 137,6 und 140,9 aus einander. Es liegt dies wohl hauptsächlich daran, dass das Sulfid an der Luft nicht hinreichend beständig ist. So hatten 6,85 g Cersulfid im Laufe eines Tages im Exsikkator wahrscheinlich durch Oxydation 2 mg an Gewicht zugenommen. Es wurden darauf Wägeröhrchen angewandt, aber auch damit wurden keine wesentlich besseren Resultate erzielt.

Ich ging darauf zu der Atomgewichtsbestimmungsmethode über, wie sie Brauner,[2]) Wyrouboff und Verneuil[3]) und auch

1) Vergl. Muthmann und Stützel, Ber. 32, 3413.
2) Monatshefte 6, 788.
3) C. r. 124, 1300.

Schützenberger[1]) angewandt hatten, indem sie das Sulfat durch Glühen ins Dioxyd überführten. Zunächst wurden Porzellantiegel angewandt. In diesen wurde Cersulfat bis zur Konstanz entwässert. Da das entwässerte Sulfat sehr hygroskopisch ist und sich offen schlecht wägen lässt (es nimmt während der Dauer einer Wägung schon gegen 1 mg zu), wurden anfangs passende weite Wägeröhrchen angewandt, in denen die Tiegel abkühlten und gewogen wurden. Aber auch diese Methode war nicht genau genug, da der luftverdünnte Raum, der beim Abkühlen der Röhrchen entstand, schon merkliche Ungenauigkeiten verursachte. Auch erwies sich die Anwendung der Porzellantiegel als unpraktisch, da das Sulfat beim Glühen ziemlich schwer die Schwefelsäure abgiebt und ins Dioxyd übergeht. Es wurden daher zu den schliesslichen Bestimmungen Platintiegel angewandt. Bei der Wägung wurde so verfahren, dass man die Wage zunächst mit dem bis auf die Milligramm genauen Gewichte belastet, um sofort nach dem Aufsetzen des Tiegels dieselbe ausschlagen zu lassen. Die Zehntel-Milligramm wurden durch Rechnung nach dem Abweichen der Ausschläge von dem Nullpunkt der Wage bestimmt. Im allgemeinen musste man das wasserhaltige Sulfat viermal je drei Stunden lang auf 250° bis 260° erhitzen, um Konstanz zu erhalten. Diese wurde bis auf eine Genauigkeit von ungefähr $^2/_{10}$ mg erreicht. Die Überführung ins Dioxyd geschah durch eine kräftige Gebläseflamme.

Die Berechnung des Atomgewichts ergiebt sich aus der Gleichung $Ce_2(SO_4)_3 = 2\,CeO_2 + (3\,SO_3 - O)$. Daraus folgert die Proportion:

$$\frac{2\,CeO_2}{3\,SO_3 - O\ \text{(theoretisch)}} = \frac{CeO_2\ \text{(gefunden)}}{3\,SO_3 - O\ \text{(gefunden)}}$$

Daraus berechnet sich das Verbindungsgewicht für CeO_2 und durch Subtraktion der Sauerstoffatome von dieser Zahl erhält man das gesuchte Atomgewicht des Cers.

Auf diese Weise wurden zunächst 7 Atomgewichtsbestimmungen des Ausgangsmaterials gemacht.

	1	2	3
Angew. wasserh. Sulfat . . .	1,5351 g	0,7659 g	1,7073 g
Entwässertes Sulfat	1,3308 g	0,6637 g	1,4605 g
Wasserverlust	0,2043 g	0,1022 g	0,2468 g
In Procenten	13,31 %	13,344 %	14,456 %
Erhaltenes Dioxyd	0,8055 g	0,40165 g	0,88435 g
Differenz $(3\,SO_3 - O)$	0,5253 g	0,26205 g	0,57615 g
Daraus berechnetes Atomgew.	140,05	139,82	140,05 g

1) C. r. 120, 663.

	4	5	6	7
Ang. wasserh. Sulfat .	0,8070 g	1,70075 g	1,1337 g	1,2283 g
Entwässertes Sulfat .	0,6985 g	1,4734 g	0,9824 g	1,0638 g
Wasserverlust . . .	0,1081 g	0,2273 g	0,1513 g	0,1645 g
In Procenten . . .	13,396 %	13,365 %	13,36 %	13,39 %
Erh. Dioxyd . . .	0,4229 g	0,89215 g	0,5943 g	0,6434 g
Differenz	0,2760 g	0,5813 g	0,3880 g	0,4204 g
Atomgewicht . .	139,75	140,08	139,69	139,55

Die grösste Differenz zwischen diesen sieben Werten beträgt 0,53. Dieser Fehler hat seinen Grund darin, dass das Sulfat so hygroskopisch ist, so dass dadurch Ungenauigkeiten bei der Wägung verursacht werden.

Als Mittel daraus berechnet sich die Zahl 139,83.

Auf dieselbe Weise wurden die Atomgewichtsbestimmungen der Sulfate aus den Endfraktionen gemacht. Die Bestimmungen der ersten Fraktion waren folgende:

	1	2	3
Wasserh. Sulfat	0,8816 g	0,7772 g	1,3154 g
Entwässertes Sulfat	0,7636 g	0,67285 g	1,1405 g
Wasserverlust	0,1180 g	0,10435 g	0,1749 g
In Procenten	13,39 %	13,43 %	13,28 %
Erhaltenes Dioxyd	0,4620 g	0,40745 g	0,6901 g
Differenz	0,3016 g	0,2654 g	0,4504 g
Atomgewicht	139,55	140,08	139,74

Das Mittel dieser drei Werte ist 139,79.

Bestimmungen aus der letzten Fraktion.

	1	2	3
Wasserh. Sulfat	0,6799 g	0,67275 g	0,8719 g
Entwässertes Sulfat	0,5931 g	0,58705 g	0,7608 g
Wasserverlust	0,0868 g	0,0857 g	0,1111 g
In Procenten	12,767 %	12,74 %	12,74 %
Erhaltenes Dioxyd	0,3591 g	0,35525 g	0,4604 g
Differenz	0,2304 g	0,2318 g	0,3002 g
Atomgewicht	140,01	139,78	139,92

Das Mittel hieraus beträgt 139,92.

Diese Mittelwerte weichen also nur ganz unwesentlich von dem Mittelwert der Bestimmungen aus dem Ausgangsmaterial ab (der eine um 0,04, der andere um 0,09). Die einzelnen Werte liegen aber fast alle (bis auf einen) innerhalb der Grenzen der Bestimmungen des Ausgangsmaterials, also innerhalb der Fehlergrenze. Daher berech-

tigen die Resultate wohl, den Schluss zu ziehen, dass das Cer aus dem Monazit einheitlich ist; denn wenn durch 50 Fraktionen keine merkliche chemische und physikalische Veränderung eingetreten ist, kann wohl kein Zweifel an dem elementaren Charakter bestehen.

Die Berechnungen sind mit den Werten für O = 16 und S = 32,06 gemacht.

Vergleichsweise seien die Mittelwerte aus den früheren zuverlässigen Bestimmungen angeführt:

Brauner	140,22
Wyrouboff und Verneuil . . .	139,45
Robinson	140,26
Schützenberger	139,7
Holm	139,83

Hiervon sind die Bestimmungen Brauners, Wyrouboff und Verneuils und Schützenbergers auf dieselbe Weise gemacht, wie die soeben beschriebenen.

Aus der Verschiedenheit des Wassergehaltes ersieht man, dass die Bestimmung des Krystallwassers zu Atomgewichtsbestimmungen, wie es z. B. u. a. Wyrouboff und Verneuil[1]) gemacht haben, untauglich ist. Um die Grösse der Hygroskopizität des Sulfats zu untersuchen, liess ich dasselbe bei der dritten Bestimmung eine Stunde am geschützten, aber nicht trockenen Raum stehen, wobei es, wie ersichtlich, mehr als ein Procent Wasser aufgenommen hatte.

1) l. c.

Versuche mit Gasströmen.

1. Cerdioxyd im Schwefelwasserstoffstrom.

Während der Arbeiten mit dem Schwefelwasserstoffstrom machte ich einige Vorversuche, die Einwirkung desselben auf das Cerdioxyd zu untersuchen. Zwar hatte schon Didier[1]) diesen Versuch gemacht und reines Cersulfid erhalten, doch schien mir eine Wiederholung des Versuchs mit reinem Material geboten, da reines Cerdioxyd viel schwerer angreifbar ist, als wenn es durch andere Erden verunreinigt ist.

Ein Porzellanschiffchen wurde mit frisch geglühtem Cerdioxyd gefüllt in eine Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase gebracht und in einem Verbrennungsofen einem reinen Schwefelwasserstoffstrom ausgesetzt, der, wie weiter oben beschrieben, erzeugt und gereinigt worden war. Es dauerte lange, bis eine Einwirkung zu bemerken war, dabei war die Temperatur so hoch, dass das Rohr aus dem besten schwer schmelzbaren Glase weich und trübe wurde. Das Cerdioxyd nahm dabei immer dunklere Farbe an und war schliesslich in der Hitze schwarz. Zwei Stunden lang wurde erhitzt; nachdem dann die Röhre im Schwefelwasserstoffstrom vollständig abgekühlt war, wurde das Schiffchen in einem Wägeröhrchen gewogen. Das entstandene Produkt hatte zwar die rotbraune Farbe des reinen Cersulfids, es hatte jedoch nicht die theoretische Zunahme erreicht. Während diese theoretisch 9,3 % für den Übergang von CeO_2 zu Ce_2S_3 beträgt, erhielt ich nur 6,3 % Zunahme. Durch wiederholtes Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom konnte kein besseres Resultat erzielt werden. Es wurden noch mehr Versuche auf dieselbe Art angestellt, aber auch bei diesen nie mehr als bis zu 7,3 % gegen 9,3 % der theoretischen Zunahme erhalten. Es gelang ebensowenig, einen Körper von konstanter Zusammensetzung zu erhalten, doch war das Cerdioxyd immer hinreichend umgewandelt, dass es in verdünnten Säuren leicht löslich war.

Darauf mischte ich Cerdioxyd mit der vierfachen Menge reinen krystallisierten Schwefels und behandelte diese Mischung im Schiffchen

1) C. r. 100, 1461.

auf dieselbe Weise im Schwefelwasserstoffstrom. Dabei liess ich den schmelzenden Schwefel ca. 10 Minuten auf das Dioxyd einwirken ehe stark erhitzt wurde. Nachdem dann zwei Stunden lang geglüht war, wurde unterbrochen. Die Wägung ergab eine annähernd theoretische Zunahme. Es wurde darauf nochmals krystallisierter Schwefel zugegeben und von neuem wie vorhin behandelt, wodurch eine Übereinstimmung mit der vorigen Wägung und damit vollständige Überführung in das Cersulfid (Ce_2S_3) erreicht war. So dargestellt bildete es nicht das lockere Pulver, wie es bei der Überführung aus dem Sulfat erhalten war, sondern es bildete rotbraune Krusten, die der Farbe nach aber dem pulverförmigen Sulfid glichen.

Die Substanzmengen waren folgende:

Angew. CeO_2	0,3263 g
Erhaltenes Ce_2S_3	0,3563 g
Zunahme in Proc. gefunden	9,19 %
Zunahme in Proc. berechnet für Ce_2S_3 . . .	9,30 %

Zur Analyse wurde das Cersulfid mit einem Oxydationsgemenge aus gelbem Quecksilberoxyd und Natriumkarbonat gemischt in ein einseitig geschlossenes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase gefüllt, und dies 20 Minuten im Verbrennungsofen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt mit Wasser aufgenommen, filtriert, der Niederschlag stark geglüht und als Cerdioxyd gewogen. Das angesäuerte Filtrat wurde mit Chlorbaryum gefällt.

Die Analyse ergab reines Cersulfid.

Angew. Substanz	0,3302 g		
Gefundenes CeO_2	0,3022 g	gleich	0,2459 g Ce
„ $BaSO_4$	0,6074 g	„	0,0844 g S
	Gefunden:		Berechnet:
Entsprechend	25,26 % S		25,59 % S
	74,47 % Ce		74,41 % Ce

Diese Methode, Cerdioxyd im Schwefelwasserstoffstrom zu erhitzen, kann zweifellos dazu dienen, das schwer angreifbare Cerdioxyd quantitativ in leicht lösliche Form überzuführen. Die Umsetzung braucht nur zu etwa $^2/_3$ vollzogen zu sein, das erhaltene Produkt ist dann schon in verdünnten Säuren leicht vollkommen klar löslich. Um eine Vereinfachung der Methode zu erzielen, wurde versucht, das Cerdioxyd im Rose'schen Tiegel mit Schwefel gemischt im Wasserstoffstrom umzuwandeln. Ich mischte die vierfache Menge Schwefel mit dem Dioxyd und erhitzte eine halbe Stunde lang, doch war das Cerdioxyd nicht im geringsten angegriffen.

2. Cerdioxyd im Chlorwasserstoffstrom.

Da schon Schwefelwasserstoff bei hoher Temperatur auf das Dioxyd einwirkte, war auch anzunehmen, dass auch Chlorwasserstoffgas eine Umsetzung herbeiführen würde; es gelang so, ein wasserfreies Cerchlorid zu erhalten.

Solches ist bisher von Herrmann[1]) und Hillebrand und Norton[2]) auf die Weise dargestellt, dass sie eine Lösung von Cerchlorid mit Chlorammonium versetzten, zur Trockne verdampften und dann im Platintiegel das Chlorammonium vertrieben. Sie erhielten es so als eine geschmolzene Salzmasse.

Durch Erhitzen in einer Tetrachlorkohlenstoffatmosphäre stellt L. Meyer[3]) das Chlorür aus dem Dioxyd dar.

Didier[4]) erhielt es durch Erhitzen des Dioxyds in einem Strom von trockenem Chlor und Kohlendioxyd.

Muthmann und Stützel[5]) erhielten es aus dem Sulfid im Chlorwasserstoffstrom.

Ich ging vom Dioxyd aus, das bis zur Gewichtskonstanz geglüht war, und erhitzte es im Schiffchen im Chlorwasserstoffstrom, wie bei dem vorigen Versuch. Der Chlorwasserstoffstrom wurde durch tropfenweises Zufügen von konzentrierter Schwefelsäure zu konzentrierter reiner Salzsäure erzeugt und durch zwei Chlorcalciumtürme getrocknet. Die Erhitzung musste wieder so stark sein, wie es eine schwer schmelzbare Röhre eben ertragen konnte. Nach längerer Zeit erst konnte eine Einwirkung beobachtet werden. Der Schiffcheninhalt fängt dann allmählich an dem einen Ende an zu schmelzen. Dabei setzt sich an dem kälteren Teil des Verbrennungsrohres ein weisses Sublimat an, das um so stärker wird, je länger die Einwirkung dauert. Es erwies sich als Aluminiumchlorid, das aus dem Porzellanschiffchen heraussublimiert war. Es dauert ungefähr fünf Stunden bis Gewichtskonstanz erreicht ist.

Diese Gewichtszunahme stimmte aber nicht genau auf die berechnete Zunahme für den Übergang des Dioxyds ins Chlorid, es fehlte daran ungefähr 1 %, was durch das Austreiben des Aluminiumchlorids aus dem Schiffchen zu erklären ist.

1) Journal f. pr. Ch. 82, 399.
2) Pogg. Ann. 156, 465.
3) B. 20. 681.
4) C. r. 101. 882.
5) l. c.

Das erhaltene Produkt ist rein weiss und zeigt aus dem Schmelzflusse krystallisiert langprismatische Formen mit glänzenden Flächen, die aber infolge der äusserst grossen Hygroskopizität schon nach sehr kurzer Zeit matt werden. Das Schiffcheu wurde daher nach dem vollständigen Abkühlen im Rohr sofort in ein Wägeröhrchen gebracht und gewogen.

Zum Auflösen des Schiffcheninhalts wurde dasselbe im Becherglase mit schwach salpetersäurehaltigem Wasser abgespült, und das Schiffchen zurückgewogen. Es zeigte sich, dass ein geringer Teil unlöslich am Boden liegen blieb, während die darüber stehende Flüssigkeit wasserklar war. Dieser unlösliche Rückstand wurde als Kieselsäure erkannt, die aus dem Schiffchen herrührte, dessen Glasur auf der Innenseite vollkommen verschwunden war. Diese starke Einwirkung auf die Schiffchen ist jedenfalls durch das naszierende Chlor aus dem intermediär entstehenden Certetrachlorid zu erklären. Das Tetrachlorid dissoziiert bei der Temperatur zu Trichlorid und Chlor. Die Gewichtsabnahme des Porzellanschiffchens betrug bei einem Versuch über 1 mg.

Zur Analyse wurde der Schiffcheninhalt in schwach salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und mit Silbernitrat das Chlor gefällt; im Filtrat wurde das überschüssige Silber mit Salzsäure entfernt, und darauf das Cer mit Oxalsäure gefällt und als Dioxyd gewogen.

Zwei Analysen gaben folgende Resultate:

	1	2
Angew. $CeCl_3$	6,5107 g	0,5277 g
Erhaltenes AgCl	0,8890 g	0,9253 g
Entsprechend Cl	0,2198 g	0,2288 g
Erhaltenes CeO_2	0,3568 g	0,3761 g
Entsprechend Ce	0,2904 g	0,2979 g

	1	2	Berechnet für $CeCl_3$
Entsprechend	43,06 % Cl	43,36 % Cl	43,20 % Cl
und	56,85 % Ce	56,46 % Ce	56,80 % Ce
Sa.	99,91 %	99,82 %	

Beringer[1]), der Ceroxid im Chlorstrom behandelt, bekommt wasserfreies Cerchlorür und unverändertes Oxyd. Er hat zu seinen Versuchen jedenfalls zu viel Oxyd angewandt, so dass die Einwirkung nicht vollständig hat stattfinden können. Die vollständige Überführung ins Chlorid gelingt nämlich nur, wenn man dünne Schichten Cerdioxyd anwendet, bei stärkeren Schichten wird das zu unterst liegende

1) Ann. Ch. u. Ph. 42, 134.

Cerdioxyd vom geschmolzenen Chlorid bedeckt und so der Einwirkung des Chlorwasserstoffs entzogen. Das Sublimat, das er bei seinem Versuch beobachtet und für ein Oxychlorür hält, ist wahrscheinlich ebenfalls Aluminiumchlorid, da nicht anzunehmen ist, dass es ein flüchtiges Ceroxychlorid giebt, während reines Cerchlorid bei den angewandten Temperaturen vollkommen beständig ist und sich nicht verflüchtigt.

3. Cersulfat im Wasserstoffstrom.

Zunächst wurde ein Vorversuch gemacht. Wasserhaltiges Cerosulfat wurde im Kugelrohr im Wasserstoffstrom erhitzt. Unter Schwefelwasserstoff- und Wasserabscheidung ging das weisse Salz allmählich in eine schmutzig gelbbraune, immer dunkler werdende, schliesslich tiefbraune Masse über. 10 Minuten liess ich den Strom bei der Hitze eines Bunsenbrenners darauf einwirken und dann ebenfalls im Wasserstoffstrom abkühlen. Beim Abkühlen wurde die Masse wieder heller und blieb, so lange keine Luft hinzukam, hellbraun. An der Luft ging sie sofort in olivengrün über.

Beim Übergiessen mit Säuren ging sie unter schwacher Schwefelwasserstoffentwickelung in farblose Lösung. Von Wasser wurde sie nicht angegriffen.

Darauf wurde der Versuch quantitativ ausgeführt. In einem Porzellanschiffchen wurde eine abgewogene Menge Sulfat bis zur Konstanz entwässert und im Verbrennungsofen dem Wasserstoffstrom ausgesetzt, eine Stunde lang erhitzt und dann nach dem Abkühlen möglichst schnell in ein Wägeröhrchen gesteckt, um die Grünfärbung möglichst zu verhüten; es gelang dies jedoch nicht vollständig. Beim wiederholten Erhitzen im Wasserstoffstrom wurde die hellbraune Farbe jedoch wieder erhalten. Bei mehreren Versuchen konnte nur eine Gewichtskonstanz bis zu 0,8 % erhalten werden. Der Gewichtsverlust betrug bei den günstigsten Versuchen 39,20 %; es gelang nicht, den Schwefel vollkommen daraus zu entfernen. Es musste daher ein Oxysulfid entstanden sein. Die Gewichtsabnahme von 39,20 % stimmte am besten mit der theoretischen für den Übergang in das Oxysulfid Ce_2O_2S überein, für den der Verlust der Rechnung noch 39,47 % beträgt.

Dieser Formel entsprach auch annähernd die Analyse.

Angewandte Substanz	0,4012 g
Erhaltenes Cerdioxyd	0,3996 g
Erhaltenes Baryumsulfat . . .	0,2641 g

		Berechnet für Ce_2O_2S
Entsprechend	0,3231 g Ce = 80,53 % Ce	81,36 % Ce
und	0,03036 g S = 9,04 % S	9,30 % S

Zur Analyse wurde die Substanz mit chlorsaurem Kali oxydiert. Ein kleiner Platintiegel wurde mit der Mischung aus der Substanz mit einem Oxydationsgemenge aus chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron gefüllt, ein zweiter Platintiegel darübergestülpt und dann umgekehrt. Dann wurde ganz langsam und vorsichtig bis zum Schmelzen des chlorsauren Kaliums erwärmt, darauf bis zur Zersetzung desselben geglüht. Die Schmelze wurde mit heissem Wasser ausgelaugt, das unlösliche Cer als Dioxyd bestimmt und im angesäuerten Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

Der zu geringe Gehalt an Cer und Schwefel, sowie die zu geringe Gewichtsabnahme beim Behandeln im Wasserstoffstrom, sind wohl auf die grosse Unbeständigkeit des Körpers an der Luft zurückzuführen Wie das Ceroxydul Ce_2O_3 an der Luft leicht in das Dioxyd übergeht, so geht auch das Cer in dieser Verbindung unter Sauerstoffaufnahme. und Farbenumschlag äusserst leicht in die vierwertige Form über. Die Strukturformel für C_2O_2S wäre

gelbbraun

das durch Oxydation äusserst leicht in

grün

übergeht.

Einige Versuche, Cersalze darzustellen.

1. Darstellung eines Borats.

5 g Cerdioxyd wurden innig mit 20 g Borsäureanhydrid gemengt. Diese Mischung wurde in einen grossen Platintiegel gebracht, dessen Boden mit Borsäure bedeckt war, schliesslich wieder Borsäure aufgefüllt, bis der Tiegel zu $^2/_3$ gefüllt war.

Dann wurde er der Hitze eines Petroleumofens ausgesetzt. Die Masse schmolz allmählich zusammen und wurde 2 Stunden lang im Schmelzfluss erhalten. Darauf liess man langsam erkalten. Durch starkes Abkühlen des über der Bunsenflamme schwach erhitzten Tiegels in kaltem Wasser löste sich die Borsäure von den Tiegelwänden. Am Boden des Tiegels haftete eine gelbe strahlige, krystallinische Masse so fest am Platin, dass sie nur mit Mühe durch Klopfen von den Wänden zu lösen war.

Nach häufigem Auswaschen mit kochendem Wasser wurde das Pulver filtriert und getrocknet. Ein Teil wurde in der Achatschale fein gepulvert, und das staubfeine Pulver noch mehrmals durch Dekantation, mit kochendem Wasser gereinigt.

Das so erhaltene Pulver war grünlich gefärbt und gab mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure eine deutliche Borsäureflamme. Verdünnte Salzsäure wirkte nicht auf den Stoff ein. Auch konzentrierte Salzsäure sowie Salpetersäure griffen nur wenig an. Dagegen wurde es von heissem Königswasser gelöst unter Ausscheidung von Borsäure, die sich beim Erkalten rein weiss zu Boden setzte. Konzentrierte Schwefelsäure verwandelte es in gelbrotes Sulfat, ein Zeichen, dass das Cer in der vierwertigen Form vorlag.

Unter dem Mikroskop zeigte es undeutliche krystallinische Formen.

Zur Analyse wurde die Borsäure durch Gewichtsverlust bestimmt. Die Substanz wurde mit reiner, frisch destillierter Flusssäure versetzt, tropfenweise mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen und langsam erhitzt. Nach zweimaligem Abdampfen zur Trockne wurde das rotgelbe Sulfat über dem Gebläse zu Dioxyd verglüht.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	1	2
Angewandte Substanz	0,2864 g	0,2189 g
Erhaltenes Cerdioxyd	0,2039 g	0,1558 g
Borsäureverlust	0,0825 g	0,0631 g
Entsprechend	71,19 % CeO_2	71,17 % CeO_2

Berechnet für $CeO_2 . B_2O_3$: 71,06 % CeO_2.

Diesem Körper, der in der Literatur noch nicht beschrieben ist, kommt demnach die Strukturformal

zu und ist demnach als ein Ceripyroborat zu bezeichnen.

2. Darstellung eines Phosphats.

Cerosulfat wurde mit der vierfachen molekularen Menge metaphosphorsauren Natriums vermischt und dieses Gemisch allmählich in einen Platintiegel mit schmelzendem Metaphosphat gegeben. Hierbei schäumt die Masse stark auf; man darf daher immer nur kleine Mengen nachschütten, um ein Überschäumen zu vermeiden. Die Schmelze färbt sich grünlich. Nachdem sie $1^1/_2$ Stunden der Hitze der Gebläseflamme ausgesetzt war, erkaltete sie langsam. Sie wurde dann mit heissem Wasser ausgezogen. Es löste sich langsam unter Zurücklassung eines grünlichgrauen Pulvers, das durch Schlemmen mit heissem Wasser gereinigt wurde. Das erhaltene Pulver war grob krystallinisch und zeigte stark glänzende Flächen. Wie die Analyse zeigte, war ein Ceroorthophosphat entstanden. Im Mikroskop waren rhomboide Krystalle zu erkennen, die wohl zum monoklinen System gehören und als Nachbildung des natürlichen Monazits zu betrachten sind.

In verdünnten und konzentrierten Säuren war es vollkommen unlöslich, nur konzentrierte Schwefelsäure vermochte es zu zersetzen, indem sich weisse Flocken von Cerosulfat abschieden, die sich bei Wasserzusatz lösten.

Zur Analyse wurde es mit der vierfachen Menge Natriumkarbonat aufgeschlossen. Das Cer als Dioxyd und im Filtrat die Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat bestimmt. Es musste lange Zeit mit Natriumkarbonat geschmolzen werden, bis es vollkommen aufgeschlossen war.

Analysen		1	2
Angewandte Substanz		0,35485 g	0,5943 g
Gefundenes CeO_2		0,2603 g	0,4333 g
Umgerechnet auf Ce_2O_3		0,2482 g	0,4131 g
Gefundenes $Mg_2P_2O_7$		0,1667 g	0,2825 g
Umgerechnet auf P_2O_5		0,1088 g	0,1801 g
Entsprechend		Berechnet auf $CePO_4$	
Procente Ce_2O_3	69,94 %	69,61 %	69,76 %
Procente P_2O_5	30,38 %	30,31 %	30,24 %

Dieselben Krystalle hatte Radominsky[1]) erhalten durch Schmelzen von gefälltem, getrockneten Cerphosphat mit Cerchlorid.

Ein Versuch, Ceriphosphat zu erhalten, gelang nicht. Beim Schmelzen von Cerdioxyd mit Natriummetaphosphat entsteht ebenfalls ein krystallinisches Pulver, das dem vorerwähnten Ceroorthophosphat vollkommen analog war. Eine Analyse zeigte auch dieselbe Zusammensetzung: 69,8 % Ce_2O_3 und 30,41 % P_2O_5.

3. Versuche, ein Cerchlorat zu erhalten.

Auffallenderweise finden sich in der Literatur gar keine Angaben über Chlorate des Cers, auch nicht über Versuche, dieselben zu erhalten. Ich wandte verschiedene Methoden an, nach denen solche entstehen mussten und versuchte, sie zur Krystallisation zu bringen.

Zunächst wurden konzentrierte Lösungen von Cerosulfat und Baryumchlorat zusammengegossen, und das entstehende Baryumsulfat abfiltriert. Es wurde wenig mehr Baryumchlorat angewandt als der Umsetzungsgleichung $Ce_2(SO_4)_3 + 3Ba(ClO_3)_2 = 2Ce(ClO_3)_3 + 3BaSO_4$ entspricht, da Baryumsulfat stets beim Ausfallen etwas Cersulfat mitreisst. Durch Zusatz von etwas Cersulfat wurde mit grösstmöglicher Genauigkeit das Baryum und die Schwefelsäure aus der Lösung entfernt.

Es wurde, nachdem alles ausgefallen war, vom Baryumsulfat abfiltriert, und darauf die Lösung eingeengt, um eine Krystallbildung zu veranlassen. Ein Teil wurde auf dem Wasserbade erwärmt, hiebei trat aber, wie zu erwarten war, sehr bald Zersetzung ein, indem ein Teil des Cerosalzes zu basischem Cerisalz oxydiert sich ausschied.

Der Rest wurde im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure eingeengt. Nach 2 Tagen hatte sich eine geringe Menge von Krystallgebilden abgeschieden, die aber beim weiteren Eindunsten nicht zu-

1) Bull. Soc. chim. [2] 23, 177.

nahm. Es waren haarförmige, büschelartig angeordnete Nadeln, die bei späterer Untersuchung als Cersulfatkrystalle erkannt wurden und mit den rhombischen Prismen identisch waren, die Herrmann und Marignac bei der Krystallisation von Cersulfatlösungen beobachtet hatten.

Es wurde darauf wieder evakuiert, am nächsten Tage war aber das Vakuum vollständig verschwunden und der Exsikkator hatte sich mit den gelbbraunen Gasen von Chlordioxyd gefüllt. Die Lösung war von den gelösten Gasen und von Oxydation gelb geworden. Reiben mit einem Glasstab und dergleichen Mittel, um Krystallisation zu erregen, blieben fruchtlos. Beim weiteren Eindunsten wurde die Flüssigkeit gelbbraun, wobei Gasblasen von Chlordioxyd aufstiegen.

Ein zweiter Versuch misslang ebenfalls.

Darauf wurde ein Versuch mit Cerkarbonat und Chlorsäure angesetzt. Eine Cerchloridlösung wurde mit Natriumkarbonat gefüllt. Der anfangs flockige Niederschlag wird allmählich, besonders durch Erwärmen krystallinisch und setzt sich zu Boden. Nach mehrfachem Dekantieren mit heissem Wasser wurde er aufs Filter gebracht und so lange heiss ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr gab.

Das erhaltene Cerkarbonat stellte so ein rein weisses, fein krystallinisches Pulver dar, das nach dem Auflösen in verdünnter Salpetersäure keine Chlorreaktion mehr gab.

Die Chlorsäurelösung wurde aus Baryumchlorat und der äquivalenten Menge Schwefelsäure dargestellt.

Hiermit wurde das Cerkarbonat übergossen, so lange noch Kohlensäureentwickelung stattfand. Die Lösung war wasserklar. Eine Probe wurde mit überschüssiger Chlorsäure versetzt und schwach erwärmt, es trat aber keine Oxydation zu Cerisalz ein. Beim stärkeren Erhitzen wurde das Cerosalz oxydiert. Die Flüssigkeit wurde gelb, blieb aber klar und eine heftige Gasentwickelung von Chlor und Chlordioxyd trat auf.

Die Lösung des Cerochlorats wurde jetzt im evakuierten Schwefelsäureexsikkator in einen Eisschrank gestellt, um eine Zersetzung durch Sonnenlicht und durch zu hohe Temperatur hintanzuhalten. 2 Tage lang blieb die Flüssigkeit, die jetzt schon stark eingeengt war, wasserklar. Am dritten Tage begann sie sich aber wieder zu färben, es trat wieder Chlordioxyd heraus, und die jetzt gelbe Flüssigkeit wurde wieder syrupös.

So lange keine Färbung eingetreten war, gab sie nur Chlorsäure- und keine Salzsäurereaktion. Sobald aber Gelbfärbung auftrat, zer-

setzte sich das Cerchlorat und die Flüssigkeit gab jetzt auch mit Silbernitrat Chlorsilber.

Es lässt sich daher das Cerchlorat nicht zur Krystallisation bringen.

Ein Versuch mit Cerisulfat und Baryumchlorat, bei dem ganz analog dem vorhergehenden verfahren wurde, zeigt ganz dieselben Erscheinungen. Die entstehende Lösung von Cerichlorat war gelb gefärbt und wurde beim Eindunsten immer dunkler. Bei Syrupkonsistenz hatte sie dunkelbraune Farbe.

Versuche, metallisches Cer darzustellen.

Das eifrige Studium vieler Forscher hat die Kenntnis der Eigenschaften des Cers in seinen Verbindungen, sowie seine Trennungsmethoden von den übrigen seltenen Erden beträchtlich gefördert, dagegen ist es auffällig, wie wenigen Chemikern es gelungen ist, das Metall selbst abzuscheiden.

Nennenswerte Mengen wurden bisher nur von Hillebrand und Norton[1]) auf elektrischem Wege nach Bunsens Methode erhalten. Als Ausgangsmaterial diente ihnen wasserfreies Cernatriumchlorid, das in einer Thonzelle geschmolzen und elektrolysiert wurde. Als positiver Pol diente ein eiserner Cylinder, als negativer ein dünner Eisendraht. Sie erhielten auf diese Weise Cerkugeln die die Grösse einer Haselnuss erreichten.

Mosander bekam aus Mischchloriden der Ceritmetalle ein unreines Metallpulver durch Einwirkung von metallischem Natrium.

Wöhler[2]) erhielt reineres Cer in kleinen Kugeln durch Eintragen eines Gemisches von Cerchlorid und Kaliumchlorid, dem er Natriumstücke beimengte, in einen glühenden Thontiegel.

Popp glaubte, durch Reduktion im Wasserstoffstrom aus dem Oxalat metallisches Cer erhalten zu haben. Delafontaine wies aber nach, dass das erhaltene Produkt kohlenstoffhaltig sei.

Winkler[3]) zeigte ferner, dass auch Magnesium im stande ist, Cerdioxyd zu Metall zu reduzieren. Er erhielt es aber nur als ein feines Metallpulver mit Magnesiumoxyd gemischt, das sich als sehr pyrophorisch zeigte.

Nach diesen Erfahrungen liess die Anwendung der Elektrolyse den besten Erfolg erwarten. Da mir eine grosse Menge Ausgangs-

1) Pog. Ann. 155, 136
2) Ann. 144, 251.
3) Ber. 24, 873.

material zur Verfügung stand, war das Ziel dieser Versuche, eine Methode zu finden, das Cer in grösseren Stücken zu erhalten, als es Hillebrand und Norton gelungen war.

Beschreibung und Behandlung des Zersetzungsapparates.

Der elektrolytische Apparat, der zu diesen Versuchen diente, war nach Angaben des Herrn Dr. Hofer gebaut und hatte ihm zur Gewinnung ähnlicher Metalle, wie das Aluminium gedient. Das Prinzip des Apparates besteht darin, dass er gleichzeitig einen elektrischen Schmelzofen und eine elektrolytische Zersetzungszelle darstellt.

Er besteht aus einem doppelwandigen kupfernen Cylinder von ungefähr $^3/_4$ Liter Inhalt, der sich unten trichterförmig verjüngt und mit einer Öffnung zum Einführen der Elektrode versehen ist. Durch den Raum zwischen den Kupferwandungen wird während des Versuchs ein beständiger kalter Wasserstrom hindurchgeführt, um ihn vor der Einwirkung der grossen Hitze der geschmolzenen Masse zu schützen. Der Becher ist an einem eisernen Stativ befestigt.

Als Elektroden dienten zwei ungefähr 2 cm dicke Kohlenstäbe; die positive, durch eine Kurbel nach oben und unten verschiebbar, reichte von oben in den Reduktionsraum hinein, der negative Pol, mit einer Asbestschnur umwickelt, von unten durch die trichterförmige Öffnung.

Die Spitzen dieser beiden Stäbe, treten nicht so weit zusammen, dass zwischen ihnen ein Flammenbogen entsteht, vielmehr wird zwischen ihnen ein Stromweg durch schlecht leitendes Material hergestellt, in welchem die Wärmekonzentration stattfindet. Dieser Stromweg wird durch einen feinen etwa 3 mm dicken Kohlenstift gebildet, der lose zwischen den beiden Elektroden eingeschaltet ist.

Ist das Reaktionsgemisch hinreichend in dem Apparate geschmolzen, so dass die Elektrolyse beginnen kann, dann wird der dünne Kohlenstift durch Verschieben der oberen Elektrode vermittels der Kurbel losgelöst, er steigt dann an die Oberfläche der Schmelze und wird dort mit einer Zange entfernt. Der Strom geht dann durch die flüssige Schmelze, wobei er gleichzeitig elektrolysiert und das Reaktionsgemisch auf der nötigen hohen Schmelztemperatur hält.

Der Strom wurde einer Dynamomaschine entnommen, die 125 Ampère und 65 Volt lieferte.

Versuch mit Monazitfluoriden und Natriumfluorid.

Da Herr Dr. Hofer aus dem Kryolith mit dem Apparate Aluminium dargestellt hatte, so ging man auch bei diesem Versuch vom Fluormetall aus.

Um an reinem Cermaterial zu sparen, wurde zunächst ein Vorversuch mit dem käuflichen Gemisch der Monazitfluoride angestellt, an denen die Erscheinungen bei der Elektrolyse beobachtet werden sollten. Sie wurden mit der dreifachen molekularen Menge Natriumfluorid in einer Porzellanreibschale innig miteinander verrieben und dann nach und nach in den Kupferbecher gegeben. Zunächst wurde der Strom vermittels des dünnen $1^1/_2$ cm langen Kohlenstiftes hindurchgeschickt. Bald begann die Masse zu schmelzen und zusammen zu sintern; Dem Zusammensintern entsprechend wurde mit dem Reaktionsgemisch nachgefüllt.

Nach ungefähr halbstündigem Durchleiten des Stromes war eine genügende Menge im Schmelzfluss und die Elektrolyse wurde durch Entfernen des Kohlenstiftes eingeleitet. Anfangs schien der Strom gut zu elektrolysieren; nach einiger Zeit jedoch traten heftige Reaktionen auf. Infolge von Explosionen wurden unter Sprühen und Spritzen Teile der Schmelze unter lebhafter Flammenerscheinung herausgeschleudert. In der Erwartung, dass die Nebenreaktionen, die ja wahrscheinlich durch Verunreinigungen hervorgerufen waren, aufhören würden, wurde von Neuem Material zugegeben, doch die Erscheinungen blieben dieselben. Häufig schien die Elektrolyse wieder gut von statten zu gehen, dann befand sich das Gemisch unter schwachem Brodeln in ruhigem Schmelzfluss, doch es dauerte immer nur höchstens eine bis zwei Minuten, bis dieselben explosionsartigen Erscheinungen wieder auftraten, die dann nach einer solchen Pause besonders heftig waren.

Nach $^3/_4$ Stunden wurde daher der Versuch unterbrochen. Der Stromverbrauch betrug bei dem Versuch ungefähr 60—70 Ampère bei 10—12 Volt Spannung. In der erkalteten Schmelze bemerkte man nach dem Herausnehmen aus dem Kupferbecher heftigen Geruch nach Ammoniak. Man nahm daher an, dass der Stickstoff die störenden Erscheinungen verursachte, indem sich vielleicht Nitrid gebildet hatte, und dieses explodierte. Hierdurch wurde das wahrscheinlich entstandene Metall herausgerissen, das dann an der Luft mit heller Flamme verbrannte. Die Verunreinigungen mussten aus dem schlechten Material herrühren, und es wurde daher zu dem neuen Versuch reines Cermaterial angewandt.

Versuch mit Cerfluorid-Kaliumfluorid.

Jetzt wurde Cerfluorid in grösseren Mengen dargestellt. Cerdioxyd wurde in Portionen von je 20 g in einer Platinschale mit reiner wässeriger Flusssäure übergossen. Die Reaktion war sehr heftig; das

schwach gelbe Dioxyd wurde unter heftigem Aufschäumen und starker Wärmeentwickelung angegriffen und dabei wurde die Farbe weiss. Wenn frisch zugesetzte Flusssäure beim Umrühren keine merkliche Umsetzung mehr verursachte, wurde vorsichtig auf dem Sandbade zur Trockne verdampft. Auf diese Weise wurden 100 g Cerdioxyd verarbeitet. Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt, der fest an der Platinschale haftete, herausgedrückt und in einer Porzellanreibschale mit der vierfachen Menge Fluorkalium, das als Flussmittel dienen sollte, vermischt.

Darauf wurde, wie bei dem vorigen Versuch beschrieben, geschmolzen und dann die Elektrolyse eingeleitet. Anfangs schien der Strom, der die Stärke wie beim vorigen Versuch hatte, wieder gut zu elektrolysieren, doch bald traten wieder ähnliche störende Nebenerscheinungen auf. Es begann wieder explosionsartig zu verpuffen unter schönen Lichterscheinungen; das entstandene Cer wurde dabei mitgerissen und verbrannte an der Luft mit hell leuchtender, weisser Flamme. Allerdings waren jetzt die Explosionen nicht so stark, wie beim ersten Versuch, aber es schien als ob das entstandene Cer, sobald sich eine genügende Menge davon gebildet hatte, durch einen geringen Anlass herausgetrieben wurde. Auch dieser Versuch musste bald aufgegeben werden.

Der Erfolg war kein wesentlich besserer. In der erkalteten Schmelze war der Geruch nach Phosphorwasserstoff bemerkbar, der wohl aus der Elektrodenkohle seinen Ursprung hatte, und die Masse war durchgehend blau. Beim Übergiessen mit Wasser trat an manchen Stellen Wasserstoffentwickelung ein, die von Stückchen reduzierten metallischen Kaliums, vielleicht auch von fein verteiltem metallischen Cer herrührte. Die blaue Farbe rührte wahrscheinlich von Subfluoriden her.

Dass auch dieser Versuch misslang, hatte wahrscheinlich seinen Grund darin, dass auch diesmal das Material nicht rein war. Entweder enthielt es noch Wasser, oder die Umsetzung von Cerdioxyd in Fluorid war nicht vollständig gewesen. Ich untersuchte daher die Einwirkung des Fluorwasserstoffs auf das Dioxyd und das entstandene Produkt.

Bis jetzt hat nur Brauner[1]) Cerfluoride dargestellt. Er ging vom Cerdioxydhydrat aus, das er mit wässeriger Flusssäure behandelte. Er erhielt zunächst wasserhaltiges Certetrafluorid, das bei 100° ge-

1) Monatshefte 3, 6.

trocknet der Formel $CeFl_4 . H_2O$ entsprach, als ein braunes, amorphes Pulver. Beim stärkeren Erhitzen gingen Fluor und Wasser heraus, und er erhielt ein weisses Cerfluorür, das noch bei Dunkelrotglut beständig war und der Formel $CeFl_3$ entsprach; bei noch stärkerem Erhitzen ging das Cerfluorür allmählich in Dioxyd über.

Ich befeuchtete in einem Platintiegel eine abgewogene Menge Cerdioxyd mit Wasser und übergoss mit Flusssäure; diese muss vorsichtig zugegeben werden, um ein Verspritzen zu vermeiden, da die Reaktion sehr heftig ist. Eine Braunfärbung, die dem Tetrafluorid Brauner's entsprochen hätte, wurde nicht bemerkt. Auf dem Wasserbade wurde zur Trockne verdampft, abermals mit reiner Flusssäure übergossen, abgedampft und bei 100° im Luftbade getrocknet; die Gewichtszunahme betrug 24,6 % gegen die theoretische von 25,58 % für den Übergang ins wasserfreie Tetrafluorid $CeFl_4$. Es wurde darauf nochmals mit Flusssäure übergossen und ebenso getrocknet; die Wägung ergab jetzt eine Gewichtszunahme von 24,4 %, es hatte demnach kein weiterer Austausch von Fluor gegen Sauerstoff stattgefunden. Darauf wurde versucht, durch langsames Steigern der Temperatur zunächst bei 110° dann bei 120° u. s. w. Gewichtskonstanz zu erhalten. Es wurde bei jeder dieser Temperatur 3 Mal je 2 Stunden im Luftbade erhitzt und gewogen; es gelang aber nicht, Konstanz und damit einen chemisch einheitlichen Körper zu erhalten. Durch den Einfluss des Luftsauerstoffs ging das Fluorid allmählich ins Oxyd über.

Darauf wurde eine Cerchloridlösung mit Flusssäure gefällt und der schleimige Niederschlag von Cerfluorid filtriert. Auch dieser gab beim Trocknen keine Gewichtskonstanz. Es gelang also nicht die Brauner'schen Cerfluoride auf diese Art rein zu erhalten.

Aus diesem Versuch zeigte sich, dass das zur Elektrolyse angewandte Cerfluorid nicht sauerstofffrei gewesen ist, wodurch die Elektrolyse stark beeinträchtigt wurde, vielleicht sind auch geringe Mengen Wasser in dem Material gewesen, die mit dem entstehenden metallischen Cer die explosionsartigen Erscheinungen hervorgerufen haben. Ferner scheint das Cerfluorid wegen der Bildung von Subfluoriden nicht zur Elektrolyse geeignet zu sein. Schliesslich bietet der Apparat der Einwirkung der Luft eine zu grosse Angriffsfläche auf das geschmolzene Reaktionsgemisch, das so sehr empfindlich gegen den Sauerstoff ist.

Durch Abänderung dieser Übelstände, Verkleinerung des Apparates und Anwendung von wasserfreiem, reinem Cerchlorid ist es

Herrn Prof. Muthmann und Herrn Dr. Hofer vor kurzer Zeit gelungen, metallisches Cer in Klumpen von 30 g und mehr zu erhalten.

Versuch, metallisches Cer auf pyrogenem Wege darzustellen.

Dass metallisches Magnesium fähig ist, Ceroxyd schon bei mässiger Temperatur zu Metall zu reduzieren, hat schon Cl. Winkler[1]) gezeigt, und es lässt sich der Versuch im Reagensrohr leicht wiederholen. Mischt man Cerdioxyd mit Magnesiumpulver und erhitzt das Gemenge im Reagensrohr über einer Bunsenflamme, so tritt die Reaktion schon nach kurzer Zeit ein, und pflanzt sich, einmal eingeleitet, durch das ganze Gemenge hindurch. Man erhält so ein Gemenge von feinem, pyrophorischen Cerpulver mit Magnesia. Das Reagensrohr wird durch Reduktion der Kieselsäure schwarz.

Um das entstandene Cer vor der Einwirkung der Luft zu schützen, wollte ich die Reaktion in einer Schmelze vor sich gehen lassen, in der das Cerdioxyd suspendiert war, in der Hoffnung, es würden sich die entstandenen Certeilchen zu grösseren Mengen vereinigen.

Als Flussmittel wurde Chlorkalium gewählt. Als Reaktionsgefäss wurde ein Chamottetiegel benützt, dessen innere Schicht mit einer Magnesiaschicht überzogen wurde, wie es Schiffer[2]) beschrieben hat. Das Erhitzen fand in einem cylindrischen Chamotteofen von $^1/_2$ m Höhe und $^1/_2$ m äusserem Durchmesser statt. Die abnehmbare Decke ist mit einer 10 cm weiten Öffnung zur Einführung von Substanz in den Schmelzraum versehen und durch einen kleinen Deckel leicht verschliessbar. In dem cylindrischen Teil befinden sich zwei kreisrunde Öffnungen, die eine zum Einführen der Flamme, die andere zum Austreten der Verbrennungsgase. Die Flamme lieferte ein Petroleumofen, der eine circa 15 cm lange und 8 cm breite, ungefähr 1200 Grad heisse Flamme giebt. Um die Hitze der Flamme besser aufzufangen, wird der Tiegel in dem Chamotteofen noch von einem engen Chamottecylinder mit einer der Flamme entsprechenden Öffnung umgeben.

Zu dem Versuch wurden 100 g Cerdioxyd mit Chlorkalium gemischt, mit diesem Gemisch wurde der Tiegel bis zu $^2/_3$ gefüllt und dann der Flamme des Petroleumofens ausgesetzt. Als die Masse geschmolzen war, wurde Magnesium in Stücken von 1 g zugesetzt. Anfangs schwammen die Stückchen, da sie eine Abkühlung und Er-

1) Ber. 24. 884.
2) Inaug.-Diss. München 1900.

starrung der nächsten Umgebung verursachten; bald aber schmolzen sie unter teilweiser Verbrennung und versanken dann in der Schmelze. Es reagirte dann recht heftig, und es traten dabei merkwürdige rote Flammen auf, die der Flamme des Strontiums ähnlich waren. Nach und nach wurden 30 Stücke gleich 30 g Magnesium zugesetzt. Nach 15 Minuten wurde unterbrochen.

Nach dem Erkalten wurde der Tiegel zerschlagen. In der Schmelze war dann der Geruch nach Phosphorwasserstoff bemerkbar und es fanden sich kleine Metallkugeln von 1—2 mm Durchmesser darin, die sich als eine Legierung von Cer mit Magnesium herausstellten von verschiedenem, aber immer nur geringem Cergehalt. Den physikalischen Eigenschaften nach waren sie dem Magnesium sehr ähnlich. Frisch abgefeilte Flächen hatten den Glanz metallischen Magnesiums, der an der Luft durch Oxydation sehr bald verschwand. Bruchflächen zeigten krystallinische Struktur. Beim Übergiessen mit Wasser trat schwache Wasserstoffentwickelung ein.

Zur Analyse wurden kleine Kugeln durch Feilen möglichst von der Oxydschicht befreit und im Wägeröhrchen gewogen. Die abgewogene Menge wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Chloranmonium versetzt und das Cer mit Oxalsäure gefällt. Im Filtrat wurde Magnesium als Pyrophosphat bestimmt.

Zwei Analysen zeigten folgende Zusammensetzung:

	1	2
Angewandte Substanz . .	0,5541 g	0,1375 g
Gefundenes CeO_2 . . .	0,1034 g	0,0290 g
„ $Mg_2P_2O_7$ . .	2,1459 g	0,5264 g
Entsprechend Ce . . .	0,0841 g = 15,18 %	0,0236 g = 17,16 %
„ Mg . . .	0,4693 g = 84,71 %	0,1138 g = 82,76 %.

Es wurden noch mehr Analysen ausgeführt, die ähnliche aber nie dieselben Resultate gaben.

Resumé.

1. Das Cer aus Monazit ist einheitlich entgegen den Angaben von Brauner und von französischen Autoren. Sein Atomgewicht beträgt 139,8.

2. Cerdioxyd mit Schwefel gemischt wird im Schwefelwasserstoffstrom in reines Cersulfid (Ce_2S_3) verwandelt.

3. Im Chlorwasserstoffstrom erhitzt giebt Cerdioxyd reines Cerchlorid ($CeCl_3$).

4. Cersulfat im Wasserstoffstrom erhitzt giebt ein sehr unbeständiges Ceroxysulfid Ce_2O_2S.

5. Cerdioxyd mit Borsäure geschmolzen giebt ein Ceripyroborat von der Formel $CeO_2 . B_2O_3$.

6. Beim Schmelzen von Cerosulfat sowie von Cerdioxyd mit Natriummetaphosphat erhält man eine Nachbildung von natürlichem Monazit. Ein Phosphat vom vierwertigen Cer liess sich nicht darstellen.

7. Zur elektrolytischen Darstellung von metallischem Cer ist ein durchaus sauerstofffreies und wasserfreies Material nötig. Cerfluorid ist hierzu scheinbar nicht geeignet.

8. Die Cerfluoride Brauners konnten aus dem Cerdioxyd nicht erhalten werden.

9. Durch Reduktion mit Magnesium lässt sich aus Cerdioxyd eine Legierung von metallischem Cer mit Magnesium erhalten, die in ihren Eigenschaften dem Magnesium sehr ähnlich ist.